

R U 2 5 9 5 6 9 7 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11) 2 595 697⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
C01G 19/02 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013139466/05, 27.01.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.01.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.01.2011 US 61/436,695;
06.09.2011 US 61/531,447;
26.01.2012 US 13/358,561

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2015 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 27.08.2016 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: HAN Z. et al., Solvothermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders, Materials Letters, 2001, v. 48, pp. 99-103. SU 77936 A1, 31.12.1949. US 3816602 A, 11.06.1974. KR 20060070210 A, 23.06.2006. KR 100748786 B1, 06.08.2007. JPH 10273321 A, 13.10.1998.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 27.08.2013

(86) Заявка РСТ:
US 2012/022821 (27.01.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/103396 (02.08.2012)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж 3, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Т.Н. Лыу

(72) Автор(ы):

ВЕРНЕР, Кристиан (US),
СТЕЙНБЕРГ, Кристоф (US),
МАУРЕР, Джессика (US)

(73) Патентообладатель(и):

ХАНИВЕЛЛ ИНТЕРНЕШНЛ ИНК. (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОСКИДА ОЛОВА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в неорганической химии. Способ получения SnO высокой чистоты включает реакцию растворимой соли олова с C₂₋₁₂дикарбоновой кислотой в водной фазе при значении pH меньше приблизительно 5 с образованием суспензии, содержащей Sn-дикарбоксилатный комплекс. Полученный Sn-дикарбоксилатный комплекс промывают водой с получением промывного

раствора, содержащего промытый Sn-дикарбоксилатный комплекс, по существу не содержащий анион соли олова. Проводят реакцию промытого Sn-дикарбоксилатного комплекса с основанием, отличным от основания щелочного металла, с образованием SnO высокой чистоты. Полученный оксид олова характеризуется числом импульсов альфа-излучения, составляющим менее приблизительно

R U 2 5 9 5 6 9 7 C 2

R U 2 5 9 5 6 9 7 C 2

R U 2 5 9 5 6 9 7 C 2

0,002 импульса в час/см². Соль олова выбирают из группы, включающей SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$, Sn

$(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и их смеси. Изобретение позволяет повысить чистоту оксида олова. 9 з.п. ф-лы, 6 пр.

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013139466/05, 27.01.2012

(24) Effective date for property rights:
27.01.2012

Priority:

(30) Convention priority:
27.01.2011 US 61/436,695;
06.09.2011 US 61/531,447;
26.01.2012 US 13/358,561

(43) Application published: 10.03.2015 Bull. № 7

(45) Date of publication: 27.08.2016 Bull. № 24

(85) Commencement of national phase: 27.08.2013

(86) PCT application:
US 2012/022821 (27.01.2012)(87) PCT publication:
WO 2012/103396 (02.08.2012)

Mail address:

119019, Moskva, Gogolevskij bulvar, 11, etazh 3,
"Goulingz Interneshnln Ink.", T.N. Lyu

(72) Inventor(s):

WERNER Christian (US),
STEINBERG Christoph (US),
MAURER Jessica (US)

(73) Proprietor(s):

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (US)

C2

C7

C6

C5

C4

C3

C2

C1

C0

R

U

RU

2 5 9 5 6 9 7

C 2

(54) METHOD OF PRODUCING HIGH PURITY STANNOUS OXIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention can be used in inorganic chemistry. Method for the preparation of high purity stannous oxide comprises reacting a Sn salt with a C₂₋₁₂ dicarboxylic acid in the aqueous phase at about 5 pH value to form a suspension comprising a Sn-dicarboxylate complex. Sn-dicarboxylate complex is washed with water to obtain a wash solution comprising a washed Sn-dicarboxylate complex essentially free ofthe anion of the Sn salt. Washed Sn-dicarboxylate complex reacts with a base different from alkaline metal base to form high purity SnO. SnO has an alpha radiation count of less than about 0.002 cph/cm². Sn salt is selected from a group comprising SnCl₂, Sn(BF₄)₂, Sn(CH₃SO₃)₂ and mixtures thereof.

EFFECT: invention increases the purity of stannous oxide.

10 cl, 6 ex

Перекрестные ссылки на родственные заявки

Согласно настоящей заявке испрашивается приоритет в соответствии с предварительной заявкой на выдачу патента США №61/436695, поданной 27 января 2011 г., и предварительной заявкой на выдачу патента США №61/531447, поданной 6 сентября 2011 г., каждая из которых включена в настоящий документ в качестве ссылки.

Область техники

Настоящее изобретение относится к оксиду олова (II) высокой чистоты с низкими альфа-излучениями, а также к способам его получения.

Уровень техники

С целью производства следующего поколения компьютерных чипов на интегральных схемах (ИС) обычные литографические способы являются не пригодными. Снижение размера структуры является невозможным из-за квантовых эффектов и взаимодействия между отдельными проводящими элементами. Таким образом, в электронной промышленности разработали так называемые 3-D чипы или перевернутые чипы. Они состоят из расположенных послойно нескольких чипов на ИС. Уменьшенное расстояние между элементами обеспечивает более компактные, более сложные и более быстрые процессоры. Рост объема рынка таких чипов, как ожидается, должен быть экспоненциальным, поскольку мелкие компоненты с более высокой вычислительной мощностью необходимы для все большего количества бытовой электроники, например компьютеров, мобильных телефонов и других портативных бытовых электронных устройств.

Эти расположенные послойно элементы должны быть спаяны вместе с очень жесткими допусками, а также так, чтобы не нарушать работу элемента ИС. Пайку проводят при помощи соединений олова (Sn) или свинца (Pb) в качестве припоев. Тем не менее, уменьшенное расстояние между многослойными чипами на ИС представляет собой значительный риск того, что функциональный сбой может возникать вследствие влияния альфа-излучения материалов вблизи чипа на ИС. Таким образом, материал припоя и дополнительные функциональные слои, размещенные на электронных устройствах перед пайкой или после нее, должны характеризоваться «низким альфа-излучением», как известно в уровне техники, то есть они не должны излучать альфа-излучение (технически, заряженные ядра гелия, He^{2+}). Под этим подразумеваются обеспечение того, что в случае Sn должны быть использованы Sn и соединения Sn очень высокой чистоты без примесей Pb, поскольку Pb имеет изотоп, который получается в результате распада полония, который является излучающим альфа-частицы веществом. Другими типичными загрязняющими примесями, излучающими альфа-частицы, являются уран и торий, содержание которых также должно быть снижено до минимума.

Оксид олова (SnO) представляет собой соединение олова, используемое, например, при изготовлении чипов на ИС. Как раскрыто в документе US 2010/0116674 и патентах, цитируемых в нем, электронные устройства характеризуются нанесенным гальваническим методом покрытием с использованием Sn или сплавов на основе Sn. Кислые растворы соединений олова (II) используют для процесса нанесения покрытия гальваническим методом. Количество Sn, нанесенного на схемные элементы, необходимо восполнять регулярно или постоянно для того, чтобы обеспечить непрерывную работу без изменений качества. В документе US 2010/0116674 раскрывается, почему SnO является наилучшим источником Sn (II) для этого применения.

Один ранее раскрытый способ получения оксида олова включает реакцию кислого водного раствора соли двухвалентного олова и раствора гидроксида щелочного металла при pH 11-12,5. Затем в смесь добавляют карбонат щелочного металла для получения

оксида олова, см. документе JP 3223112 A. Тем не менее, проведение реакции гидроксида щелочного металла с солью олова, кислой в воде, приводит к примесям, таким как анионы соли олова, находящимся в конечном продукте. Кроме того, высокие уровни рН дают оксида олова низкой чистоты, как и добавление карбоната щелочного металла,

5 который вносит загрязнение посторонними катионами.

Таким образом, для некоторых применений, например в полученных с использованием нанесения покрытия гальваническим методом многослойных чипах на ИС, SnO должен характеризоваться очень высокой степенью чистоты, что включает то, что он по существу не содержит коррозийные анионы, такие как галогенид, по 10 существу не содержит примеси следов металлов, а также по существу не содержит вещества, излучающие альфа-излучение, как рассмотрено выше. Кроме того, наличие низкой концентрации диоксида олова (SnO_2) является существенным, поскольку SnO_2 не растворяется в большинстве кислот, используемых в гальванических ваннах. Вместо этого, любое количество присутствующего диоксида олова образует осадок в ванне, 15 для удаления которого необходимы потенциально сложные механические средства. Настоящее изобретение, среди прочего, подразумевает устранение указанных недостатков.

Сущность изобретения

В настоящем документе раскрыт способ получения оксида олова высокой чистоты, 20 включающий: (а) реакцию соли Sn с C_{2-12} -дикарбоновой кислотой в водной фазе с образованием суспензии, содержащей Sn-дикарбоксилатный комплекс; (б) промывку Sn-дикарбоксилатного комплекса водой с получением промывного раствора, содержащего промытый Sn-дикарбоксилатный комплекс, по существу не содержащий анион соли Sn, и (с) реакцию промытого Sn-дикарбоксилатного комплекса с основанием 25 с образованием SnO высокой чистоты, причем SnO высокой чистоты характеризуется числом импульсов альфа-излучения менее приблизительно 0,002 импульса в час/см².

Согласно некоторым вариантам осуществления соль Sn получают растворением металлического олова высокой чистоты в неокисляющей кислоте высокой чистоты. 30 Согласно другим вариантам осуществления способ дополнительно включает стадию выделения Sn-дикарбоксилатного комплекса фильтрацией перед стадией промывки Sn-дикарбоксилатного комплекса. Согласно некоторым вариантам осуществления способ дополнительно включает стадию выделения SnO высокой чистоты фильтрацией и факультативно сушку SnO высокой чистоты под вакуумом при температуре от 35 приблизительно 60°C до приблизительно 120°C.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления SnO высокой чистоты содержит SnO в количестве от приблизительно 99,85% по массе, исключая SnO_2 . Предпочтительно, SnO высокой чистоты содержит SnO_2 в количестве менее приблизительно 1% по массе.

Подробное описание изобретения

Авторы настоящего изобретения разработали способ получения SnO высокой чистоты с низкими альфа-излучениями. Более конкретно, заявители разработали способ получения SnO высокой чистоты без необходимости в доведении реакционного раствора до высокого рН, что негативно влияет на качество продукта SnO. Не желая быть 45 связанными теорией, заявители полагают, что образование Sn-дикарбоксилатного комплекса дает суспензию, которая позволяет удалить нежелательные примеси, находящиеся в исходных материалах, в частности примеси, которые являются излучающими альфа-частицы, посредством осаждения или кристаллизации. Поскольку

на этой стадии исключено появление высоких уровней pH, исключена нежелательная побочная реакция с образованием SnO_2 . Кроме того, эта стадия по существу удаляет любые посторонние анионы.

Как обычно понимают в области химии, выражение «оксид олова» относится к оксиду олова (II), SnO ; «диоксид олова» относится к оксиду олова (IV), SnO_2 . Для цели настоящего изобретения выражения «высокой чистоты» и «очень чистый» включают чистоту по меньшей мере приблизительно 99% по массе, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 99,5%, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 99,85% по массе, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 99,9% по массе, еще более предпочтительно по меньшей мере 99,99% и даже более предпочтительно по меньшей мере 99,999% по массе, исключая любое присутствие SnO_2 . Для цели настоящего изобретения выражение «по существу не содержит» означает содержащее менее 1% по массе, предпочтительно менее 0,1%, более предпочтительно менее 0,5%, еще более предпочтительно менее 0,01% и даже более предпочтительно менее 0,001% по массе, исключая SnO_2 . Содержание SnO_2 составляет менее 10% по массе, предпочтительно менее 5%, более предпочтительно менее 1%, еще более предпочтительно менее 0,1% и наиболее предпочтительно менее 0,01% по массе. Согласно одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения содержание SnO_2 составляет менее приблизительно 1% по массе. Относительно загрязнения веществами, излучающими альфа-частицы, оксид олова высокой чистоты настоящего изобретения предпочтительно характеризуется числом импульсов излучения менее 0,002 импульса в час на cm^2 .

Таким образом, в настоящем документе раскрывается способ получения SnO высокой чистоты, включающий: (а) реакцию соли Sn с C_{2-12} -дикарбоновой кислотой в водной фазе с образованием суспензии, содержащей Sn-дикарбоксилатный комплекс; (б) промывку Sn-дикарбоксилатного комплекса водой с получением промывного раствора, содержащего промытый Sn-дикарбоксилатный комплекс, по существу не содержащий анион соли Sn, и (с) реакцию промытого Sn-дикарбоксилатного комплекса с основанием с образованием SnO высокой чистоты с низким излучением альфа-частиц. Предпочтительно, SnO высокой чистоты излучает альфа-излучение в количестве менее приблизительно 0,02 импульса в час/ cm^2 , предпочтительно менее приблизительно 0,01 импульса в час/ cm^2 , более предпочтительно менее приблизительно 0,005, еще более предпочтительно менее приблизительно 0,002 импульса в час/ cm^2 и даже более предпочтительно менее 0,001 импульса в час/ cm^2 .

Соль Sn является растворимой в растворе. Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления соль Sn выбирают из группы, включающей в себя SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ и их смеси. Другие примеры подходящих солей Sn абсолютно очевидны и известны специалистам в данной области.

Дикарбоновые кислоты согласно настоящему изобретению включают дикарбоновые кислоты, содержащие 2-12 атомов углерода, и предпочтительно 2-5 атомов углерода. Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления дикарбоновая кислота может быть гидроксидикарбоновой кислотой, такой как винная кислота и яблочная кислота. Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления дикарбоновые кислоты согласно настоящему изобретению выбирают из группы, включающей в себя щавелевую кислоту, малоновую кислоту, янтарную кислоту,

глутаровую кислоту и их смеси. Без ограничения какой-либо теорией заявители полагают, что поскольку растворимость дикарбоновой кислоты снижается, то же самое происходит с выходом конкретного продукта. В свою очередь, полагают, что короткоцепочечные (т.е. С₂₋₁₂) дикарбоновые кислоты будут более подходящими для 5 образования кристаллического соединения с Sn (II), обеспечивая менее трудоемкую очистку комплекса Sn-дикарбоновая кислота.

Согласно некоторым вариантам осуществления стадию реакции соли Sn с дикарбоновой кислотой проводят при низком pH, предпочтительно при pH, который меньше приблизительно 5, более предпочтительно при pH, который меньше 10 приблизительно 3, и даже более предпочтительно при pH, который меньше приблизительно 1 или составляет до приблизительно 1. Реакцию соли Sn с дикарбоновой кислотой можно также проводить при постоянном перемешивании в течение от приблизительно 1 до приблизительно 5 часов с нагреванием при температуре от приблизительно 20°C до приблизительно 100°C, предпочтительно от приблизительно 15 40°C до приблизительно 80°C и даже более предпочтительно при приблизительно 60°C.

Согласно некоторым вариантам осуществления Sn-дикарбоксилатный комплекс промывают и декантируют с получением промытого Sn-дикарбоксилатного комплекса. Согласно некоторым вариантам осуществления Sn-дикарбоксилатный комплекс выделяют перед стадией промывки. Предпочтительно выделение Sn-дикарбоксилатного 20 комплекса проводят фильтрацией или центрифугированием. Другие способы выделения известны специалистам в данной области.

Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления промытый Sn-дикарбоксилатный комплекс по существу не содержит анион соли Sn. Для целей настоящего изобретения «по существу не содержит» означает, что промытый Sn-дикарбоксилатный комплекс содержит менее приблизительно 1% по массе аниона. Предпочтительно, Sn-дикарбоксилатный комплекс содержит менее приблизительно 25 0,1% по массе, более предпочтительно менее приблизительно 0,5% по массе и даже более предпочтительно менее приблизительно 0,01% по массе аниона. Согласно некоторым вариантам осуществления стадию промывки Sn-дикарбоксилата продолжают до тех пор, пока промывной раствор не будет характеризоваться нейтральным pH.

Согласно некоторым вариантам осуществления основанием, используемым для реакции с промытым Sn-дикарбоксилатным комплексом, является любое соединение, которое будет увеличивать pH смеси, содержащей промытый Sn-дикарбоксилатный комплекс, до по меньшей мере 5. Предпочтительно, основание является водорастворимым в нейтральной и протонированной форме и характеризуется высокой чистотой и низкой токсичностью. Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления основание выбирают из группы, включающей в себя водный раствор амиака, карбонат аммония и мочевину. Другие примеры подходящих оснований будут известные для специалистов в данной области. Предпочтительно, основание не является 35 основанием щелочного металла. Без ограничения какой-либо теорией заявители полагают, что использование основания щелочного металла будет вносить загрязнение 40 посторонними катионами. Согласно некоторым вариантам осуществления стадию реакции промытого Sn-дикарбоксилатного комплекса с основанием проводят при pH, близком к нейтральному, предпочтительно в диапазоне pH от приблизительно 5 до 45 приблизительно 8, и более предпочтительно в диапазоне pH от приблизительно 6 до приблизительно 7. Стадию реакции промытого Sn-дикарбоксилатного комплекса с основанием можно также проводить в условиях постоянного перемешивания при температуре от приблизительно 20°C до приблизительно 80°C, предпочтительно от

приблизительно 40°C до приблизительно 65°C.

Согласно некоторым вариантам осуществления соль Sn получают растворением металлического олова высокой чистоты в неокисляющей кислоте высокой чистоты. Неокисляющая кислота представляет собой любое соединение или ион, который будет

5 растворять металлическое олово либо с выделением водорода, либо с помощью окислителя, такого как кислород. Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления подходящими кислотами являются кислоты Бренстеда-Лоури, которые являются достаточно сильными для растворения олова с помощью окислителя и/или повышенной температуры и которые будут образовывать растворимую соль олова.

10 Согласно некоторым предпочтительным вариантам осуществления анион неокисляющей кислоты является таким же, как и анион соли Sn. Например, если SnCl_2 является желаемой исходной солью Sn, подходящей неокисляющей кислотой может быть HCl. Предпочтительно, неокисляющую кислоту выбирают из группы, включающей в себя соляную кислоту, фтороборную кислоту и метансульфоновую кислоту.

15 Согласно некоторым вариантам осуществления SnO высокой чистоты выделяют и сушат. Выделение SnO высокой чистоты можно выполнять, например, фильтрацией или центрифугированием. Другие способы выделения известны специалистам в данной области. Сушку SnO высокой чистоты можно выполнять, например, нагреванием SnO высокой чистоты до температуры от приблизительно 60°C до приблизительно 120°C в 20 течение от приблизительно 2 до приблизительно 48 часов. Предпочтительно сушку будут проводить под вакуумом или в атмосфере инертного газа.

Примеры

Следующие примеры предоставлены с целью иллюстрации настоящего изобретения, а не ограничения его объема.

25 Пример 1. Получение оксалата олова (II) реакцией щавелевой кислоты и хлорида олова (II)

В 600 мл химическом стакане приблизительно 63 г дигидрата щавелевой кислоты высокой чистоты растворили в приблизительно 150 г дистиллированной воды при нагревании до приблизительно 60°C, обеспечивая прозрачный бесцветный раствор.

30 Приблизительно 211,5 г водного раствора хлорида олова (II) высокой чистоты (приблизительно 44,8% SnCl_2 ; свободная кислота максимум 10%) добавили по каплям при перемешивании при температуре приблизительно 60°C за период приблизительно 1 час. Полученный раствор был сильно кислым (рН приблизительно 1). Смесь охлаждали до комнатной температуры (приблизительно 26°C) в течение приблизительно 60 минут и крупные белые кристаллы оксалата Sn (II) удалили фильтрацией. Твердое вещество промывали с использованием в общем приблизительно 500 мл дистиллированной воды небольшими порциями, по существу до отсутствия хлорид-иона. Из фильтрата дополнительного выделили 3,5 г продукта. Общий выход после вакуумной сушки составил приблизительно 77,4 г.

40 Анализ общего содержания Sn

Общее содержание Sn измерили комплексонометрическим титрованием.

Приблизительно 0,25 г высущенного в вакууме продукта добавили в 300-мл колбу Эрленмейера. Добавили приблизительно 25 мл IDRANAL III, 0,1 M, и смесь нагревали до кипения, пока не образовался прозрачный раствор. Раствор разбавили до 150 мл водой и охладили до комнатной температуры. pH довели до приблизительно 5-6 при помощи гексаметилентетрамина и раствор обратно титровали стандартным 0,1 M раствором сульфата цинка до конечной точки титрования кисленолового оранжевого. Общее содержание Sn определили как приблизительно 55,4% по массе.

Анализ Sn (II)

Анализ Sn (II) проводили йодометрическим титрованием. Приблизительно 50 мл стандартного раствора йода (приблизительно 0,05 М) добавили к приблизительно 0,25 г высушенного в вакууме продукта в 300 мл конической колбе. Приблизительно 2 мл 5 приблизительно 25% соляной кислоты добавили и колбу сразу закрыли пробкой. Смесь растворили при помощи ультразвука в течение 1 минуты. Остаточный йод затем оттитровали стандартным 0,1 М раствором тиосульфата натрия. Содержание Sn (II) определили как приблизительно 54,9% по массе.

Пример 2. Получение оксалата олова (II) реакцией щавелевой кислоты и

10 тетрафторбората олова (II)

В 600 мл химическом стакане приблизительно 63 г дигидрата щавелевой кислоты высокой чистоты растворили в приблизительно 150 г дистиллированной воды при нагревании до приблизительно 60°C, обеспечивая прозрачный бесцветный раствор. Приблизительно 329,1 г водного раствора тетрафторбората олова (II) высокой чистоты 15 (приблизительно 44,4% $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$) добавили по каплям при перемешивании в раствор с температурой приблизительно 60°C в течение периода приблизительно 1 час.

Полученный раствор был сильно кислым (рН приблизительно 1). Смесь охладили до комнатной температуры и перемешивали при этой температуре в течение 20 приблизительно 60 минут. Белые кристаллы оксалата Sn (II) удалили фильтрацией.

25 Твердое вещество промыли с использованием в общем приблизительно 500 мл дистиллированной воды небольшими порциями, до нейтрального. Общий выход оксалата Sn (II) после вакуумной сушки составил приблизительно 108,9 г. Общие содержания Sn и Sn (II) определили как приблизительно 52,3% и приблизительно 52,0% соответственно. Как и выше, общее содержание Sn измерили комплексонометрическим титрованием и содержание олова (II) определили йодометрическим титрованием.

Пример 3. Получение оксида олова (II) реакцией оксалата олова с водным раствором аммиака

30 В 500 мл химическом стакане приблизительно 95 г оксалата олова (II), как получено в Примере 1 или 2, смешивают с приблизительно 300 г дистиллированной воды для образования белой суспензии. Приблизительно 58,5 г водного раствора аммиака (25% NH_3) добавляют в течение приблизительно 15 минут. Температуру повышают до приблизительно 60°C в течение приблизительно 20 минут и поддерживают при этой температуре в течение дополнительных 30 минут. Черному осадку SnO позволяют осесть и большую часть жидкости декантируют. Дополнительные 150 г теплой 35 дистиллированной воды добавляют в суспензию SnO и декантируют. SnO удаляют фильтрацией и промывают 500 мл дистиллированной воды. Общий выход после сушки составляет 55,4 г. Общие содержания Sn и Sn (II) определили, как и выше, как 88,05% и 86,5% соответственно.

40 Пример 4. Получение оксалата олова (II) реакцией оксалата аммония и хлорида олова (II)

45 В 1000 мл химическом стакане раствор оксалата аммония получают добавлением 63 г щавелевой кислоты и 68 г раствора аммиака (25% NH_3) в 450 г дистиллированной воды при 60°C. К указанному добавили по каплям при перемешивании 225,6 г водного раствора хлорида олова (II) высокой чистоты (42,1% SnCl_2 ; свободная кислота 8,5%) при приблизительно 60°C в течение периода приблизительно 45 минут. Полученный раствор был кислым (рН 1-2). Смесь охладили до комнатной температуры (приблизительно 20°C) в течение приблизительно 60 минут и крупные белые кристаллы

оксалата Sn (II) удалили фильтрацией. Твердое вещество промыли с использованием в общем приблизительно 800 мл дистиллированной воды небольшими порциями, по существу до отсутствия хлорид-иона. Общий выход после вакуумной сушки составил приблизительно 96,9 г. Общие содержания Sn и Sn (II) определили как 54,0% и 53,7% соответственно.

Пример 5. Получение оксида олова (II) реакцией оксалата олова с водным раствором аммиака

Суспензию приблизительно 9,31 кг дигидрата щавелевой кислоты в приблизительно 66 кг воды (деионизированной) смешивают с приблизительно 10,06 кг раствора аммиака (25%) в течение приблизительно 60 минут. Температура повышается до приблизительно 60°C. Приблизительно 40,70 кг раствора хлорида олова (содержание приблизительно 34,4%) постепенно добавляют в раствор в течение 50 минут при постоянном перемешивании. Белый осадок становится видимым после того, как добавляют четверть раствора хлорида олова. Суспензию перемешивают в течение приблизительно 30 минут при 65°C с последующим охлаждением до приблизительно 22°C в течение приблизительно 14 часов. Оксалат олова отделяют от жидкости вакуумной фильтрацией. Его промывают 176 кг деионизированной воды. Приблизительно 17 кг оксалата олова выделяют и суспендируют в приблизительно 47,8 кг воды. Приблизительно 9,34 кг раствора аммиака (25%) добавляют в течение периода приблизительно 15 минут. Температуру повышают до приблизительно 45°C, и суспензия становится черного цвета. После перемешивания в течение приблизительно 30 минут при приблизительно 58°C SnO выделяют на фильтр-прессе. Твердый SnO промывают дважды с использованием приблизительно 33 кг теплой воды и один раз с использованием приблизительно 110 кг холодной воды. Оксид олова сушат под вакуумом при 80°C. Выход составляет 12,7 кг SnO. Анализы показали химическую чистоту >99,99% и значение $\alpha<0,002$ импульса/см²/ч.

Пример 6. Получение оксида олова (II) реакцией оксалата олова с водным раствором аммиака

Суспензию приблизительно 390 кг дигидрата щавелевой кислоты в приблизительно 1300 кг воды (деионизированной) смешивают с приблизительно 408 кг раствора аммиака (25%) в течение приблизительно 60 минут. Температура повышается до приблизительно 65°C. Приблизительно 1200 кг раствора хлорида олова (содержание 43,9%) постепенно добавляют в раствор в течение 3 часов при постоянном перемешивании. Белый осадок становится видимым после того, как четверть раствора добавили. Суспензию перемешивают в течение приблизительно 1 часа при приблизительно 60°C с последующим охлаждением до приблизительно 25°C. Оксалат олова очищают декантацией 4 раза. Очищенную суспензию оксалата олова разбавляют дополнительной водой до приблизительно 2000 кг. В течение 1,5 часов добавляют приблизительно 348 кг раствора аммиака (25%). Температура повышается до приблизительно 40°C. Суспензия превращается в черную суспензию. После перемешивания в течение приблизительно 1,5 часов при 65°C SnO позволяют осесть. Раствор оксалата аммония декантируют, и твердое вещество промывают три раза теплой водой. Промытый оксид олова отделяют центрифугированием при 400 об/мин и дополнительно промывают во время центрифугирования в течение приблизительно 30 минут. После предварительной сушки в центрифуге оксид олова сушат под вакуумом при приблизительно 100°C в течение 12 часов. Приблизительно 320 кг оксида олова выделяют. Анализы показали химическую чистоту >99,99% и значение $\alpha<0,002$ импульса/см²/ч.

Формула изобретения

1. Способ получения SnO высокой чистоты, включающий:

(а) реакцию растворимой соли Sn с C₂₋₁₂дикарбоновой кислотой в водной фазе при

5 значении pH меньше приблизительно 5 с образованием суспензии, содержащей Sn-дикарбоксилатный комплекс;

(б) промывку Sn-дикарбоксилатного комплекса водой с получением промывного раствора, содержащего промытый Sn-дикарбоксилатный комплекс, по существу не содержащий анион соли Sn, и

10 (с) реакцию промытого Sn-дикарбоксилатного комплекса с основанием, отличным от основания щелочного металла, с образованием SnO высокой чистоты,

причем SnO высокой чистоты характеризуется числом импульсов альфа-излучения, составляющим менее приблизительно 0,002 импульса в час/см².

15 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что соль Sn выбирают из группы, включающей в себя SnCl₂, Sn(BF₄)₂, Sn(CH₃SO₃)₂ и их смеси.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дикарбоновую кислоту выбирают из группы, включающей в себя щавелевую кислоту, малоновую кислоту, янтарную кислоту, глутаровую кислоту и их смеси.

20 4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что основание выбирают из группы, включающей в себя водный раствор амиака, карбонат аммония и мочевину.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стадию промывки Sn-дикарбоксилата продолжают до тех пор, пока промывной раствор не будет характеризоваться нейтральным pH.

25 6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что соль Sn получают растворением металлического Sn высокой чистоты в неокисляющей кислоте высокой чистоты.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что неокисляющую кислоту выбирают из группы, включающей в себя соляную кислоту, метансульфоновую кислоту и фтороборную кислоту.

30 8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно включает стадию выделения Sn-дикарбоксилатного комплекса фильтрацией перед стадией промывки Sn-дикарбоксилатного комплекса.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дополнительно включает стадию выделения SnO высокой чистоты фильтрацией.

35 10. Способ по п. 1, отличающийся тем, что SnO высокой чистоты содержит SnO в количестве приблизительно 99,85% по массе, исключая SnO₂, и SnO высокой чистоты содержит SnO₂ в количестве менее приблизительно 1% по массе.